

(54) PRODUCTION OF VULCANIZABLE ELASTOMER COMPOSITION

- (11) 1-69647 (A) (43) 15.3.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-224165 (22) 9.9.1987
 (71) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (72) YOSHIKI ZAMA(3)
 (51) Int. Cl. C08L21/00, C08J3/24, C08L23/16

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in properties in an ordinary state, low-temperature resistance and processability, by mixing a vulcanizable elastomer A with an elastomer B having a glass transition temperature higher than that of the elastomer A under conditions in which only the elastomer A can be vulcanized.

CONSTITUTION: In producing a composition comprising a vulcanizable elastomer (A) and an elastomer (B) having a glass transition temperature higher than that of the elastomer A, these two elastomers are premixed together under conditions in which only the elastomer A can be vulcanized. Examples of said elastomer (A) include an ethylene/ α -olefin/diene copolymer rubber, butyl acrylate, and chlorosulfonated polyethylene of a chlorine content of 20~35wt.%. Examples of said elastomer (B) include fluororubber, acrylic rubber of an ethyl acrylate content ≥ 60 wt.%, and acrylonitrile/butadiene rubber.

(54) MAGNETIC SUBSTANCE/RESIN COMPOSITION

- (11) 1-69648 (A) (43) 15.3.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-223989 (22) 9.9.1987
 (71) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (72) TAKAYOSHI TANABE(3)
 (51) Int. Cl. C08L21/00, C08K3/22, C08L15/00, C08L77/06, H01F1/02

PURPOSE: To obtain a magnetic substance/resin composition excellent in heat resistance, impact resistance and magnetic properties, by melt-blending a polytetramethyleneadipamide resin with a magnetic substance powder and a specified modified rubber polymer.

CONSTITUTION: A magnetic substance/resin composition mainly comprises a polytetramethyleneadipamide resin (a), a rubbery polymer (b) and a magnetic substance powder (c), wherein the (a) to (b) weight ratio is 30~99/70~1, and 50~500pts.wt. component (c) is present per 100pts.wt. total of components (a) and (b), and produced by the following process (i), (ii) or (iii): (i) a process comprising melt-blending a rubbery polymer (b') modified with a compound (d) having at least one functional group selected from among an epoxy group, an acid anhydride group, a carboxyl group and an amino group with component (a) and component (c), (ii) a process comprising melt-blending component (a) with component (b) and compound (d) and further melt-blending the obtained mixture with component (c), and (iii) a process comprising simultaneously melt-blending component (a), component (b), component (c) and compound (d) together.

(54) THERMOPLASTIC ETHYLENE RESIN COMPOSITION

- (11) 1-69650 (A) (43) 15.3.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-226462 (22) 11.9.1987
 (71) NIPPON PETROCHEM CO LTD (72) SHIGEMITSU KANBE(1)
 (51) Int. Cl. C08L23/08

PURPOSE: To obtain a resin composition excellent in impact resistance and rigidity, by mixing an ethylene/ α -olefin copolymer with a copolymer of ethylene with a carboxylated monomer and an ethylene/ α -olefin copolymer.

CONSTITUTION: A thermoplastic resin composition comprises 20~80wt.% ethylene/ α -olefin copolymer (a) of a density of 0.910~0.940g/cm³, 70~5wt.% copolymer (b) composed of ethylene and a carboxylated monomer or its derivative and 50~5wt.% ethylene/ α -olefin copolymer (c) having a density of 0.860~0.910g/cm³, a maximum peak temperature as determined by differential scanning calorimetry (DSC) of $\geq 100^\circ\text{C}$ and a boiling n-hexane insoluble content ≥ 10 wt.%. As said component (b), an ethylene/ethyl acrylate copolymer, an ionomer resin or an ethylene/vinyl acetate copolymer is particularly desirable.

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-69647

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月15日

C 08 L 21/00
C 08 J 3/24
C 08 L 23/16LBD
CEQ
LCY6770-4J
Z-8115-4F
7224-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 加硫可能なエラストマー組成物の製造方法

⑯ 特 願 昭62-224165

⑰ 出 願 昭62(1987)9月9日

⑱ 発 明 者 座 間 義 明 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑲ 発 明 者 高 嶋 正 昭 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑳ 発 明 者 梅 田 逸 樹 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉑ 発 明 者 竹 村 泰 彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉒ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉓ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

明 細 書

1. 発明の名称

加硫可能なエラストマー組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 加硫可能なエラストマー(A)と、(A)より高いガラス転移温度を有するエラストマー(B)とを含有する組成物を製造するに際し、両エラストマーをあらかじめ実質的にエラストマー(A)のみが加硫する条件下で混合することを特徴とする加硫可能なエラストマー組成物の製造方法。

(2) エラストマー(A)がエチレン-α-オレフィン-ジエン共重合ゴム；ブチルゴム；ハロゲン化ブチルゴム；イソブレンゴム；ブタジエンゴム；クロロブレンゴム；スチレン-ブタジエンゴム；ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレートおよび/またはエトキシエチルアクリレート含量が40重量%以上であるアクリルゴム；エチレンオキサライドもしくはプロピレンオキサライド含量が30～70重量%であるヒドリンゴム；塩素含量が20～35重量%のクロロスルホン化ポリエ

チレンゴム；塩素含量が20～35重量%の塩素化ポリエチレンゴムおよびアクリロニトリル含量が5～30重量%であるアクリロニトリル-ブタジエンゴムの群から選ばれた少なくとも1種であり、エラストマー(B)がフッ素ゴム、エチルアクリレート含量が60重量%以上のアクリルゴム、エピクロルヒドリン含量が70重量%以上であるヒドリンゴム、塩素含量が35～50重量%であるクロロスルホン化ポリエチレンゴム、塩素含量が35～50重量%である塩素化ポリエチレンゴムおよびアクリロニトリル含量が30重量%を超えるアクリロニトリル-ブタジエンゴムの群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の加硫可能なエラストマー組成物の製造方法。

(3) エラストマー(B)のガラス転移温度(T_g(B))とエラストマー(A)のガラス転移温度(T_g(A))との差(T_g(B)-T_g(A))が10℃以上である特許請求の範囲第1項または第2項記載の加硫可能なエラストマー組成物の製造方法。

(4) エラストマー (A) が 5 ~ 80 重量部、エラストマー (B) が 95 ~ 20 重量部よりなる特許請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 3 項記載の加硫可能なエラストマー組成物の製造方法。

(5) エラストマー (A) とエラストマー (B) とを混練り機を用いて混合し、実質的に (A) のみを動的加硫してなる特許請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 3 項または第 4 項記載の加硫可能なエラストマー組成物の製造方法。

(6) エラストマー (A) として、あらかじめ充填剤を練り込んだコンパウンドを使用してなる特許請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 3 項、第 4 項または第 5 項記載の加硫可能なエラストマー組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、加硫可能なエラストマー組成物の製造方法に関し、さらに詳細には単純にブレンドしたエラストマー組成物よりも常態物性、加工性に優れ、耐寒性の極めて良好な加硫可能なエラスト

マー組成物の製造方法に関する。特に、汎用ゴムと呼ばれる天然ゴム、ポリイソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴムなどのゴムは、多くの場合互いにブレンドして使用されている。

このように、溶解度パラメーターの近いゴムどうしのブレンド物は、たいていの場合、両者の加成性が成り立ち、その目的に応じて組成比を変えて使用することができる。

しかしながら、通常、耐寒性の悪い極性ゴムと呼ばれるフッ素ゴム、アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR) などに、通常、耐寒性の良好な非極性ゴムである前記汎用ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM)、ブチルゴムなどを単純にブレンドすると、ほとんどの場合、加成性が成り立たず常態物性、耐寒性および加工性が低下することが観測されている。

また、比較的溶解度パラメーターの近い非極性

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、前記従来技術の問題点を背景になされたもので、2 種以上のエラストマーをブレンドする際に、一方の成分のみを実質的に加硫することにより、分散粒径を小さくし、かつ両エラストマー間の界面での分子の相互侵入を増大させ、界面剝離を防止することができ、その結果、常態物性、耐寒性、加工性に優れたエラストマー組成物を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、加硫可能なエラストマー (A) と、(A) より高いガラス転移温度を有するエラストマー (B) とを含有する組成物を製造するに際し、

両エラストマーをあらかじめ実質的にエラストマー (A) のみが加硫する条件下で混合することを特徴とする加硫可能なエラストマー組成物の製造方法を提供するものである。

(従来の技術)

本発明は、加硫可能なエラストマー (A) (以下「(A) 成分」という) としては、加硫できるエラストマーであれば特に制限はなく、一般にエラストマーとして市販、あるいは使用されているものでも構わないが、(A) 成分より高いガラス転移温度を有するエラストマー (B) (以下「(B) 成分」という) の耐寒性を改良する目的で使用する場合には耐寒性の良好なものが好ましく、例えばエチレン- α -オレフィン-ジエン共重合ゴム (EPDM)、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴムなどの耐寒性の非常に良好なものを挙げることができる。

このほか (A) 成分としては、ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレートおよび/またはエトキシエチルアクリレート含量が 40 重量%

以上のアクリルゴム；エチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド含量が30～70重量％であるヒドリンゴム；塩素含量が20～35重量％のクロロスルホン化ポリエチレンゴム；塩素含量が20～35重量％の塩素化ポリエチレンゴムおよびアクリロニトリル含量が5～30重量％であるアクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの比較的耐寒性の良好なゴムを挙げることができる。

なお、(A)成分としては、ハロゲン基、エポキシ基などのほかに、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基などの官能基を10モル％以下程度含有されたエラストマーであってもよい。

また、(A)成分は、前記エラストマーのうち1種のみを使用してもよく、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

次に、(B)成分は、(A)成分と混練りした場合に実質的に加硫しないエラストマーで、本発明において得られる組成物の海相となるものであり、常態物性、耐油性、耐候性、耐熱性の比較的良好なエラストマーが好ましい。

-T_g(A)は、好ましくは10℃以上、さらに好ましくは20℃以上であり、(T_g(B)-T_g(A))が10℃以下では(B)成分の耐寒性を充分に改善することができない。

また、本発明のエラストマーブレンド組成物中の(A)成分と(B)成分との割合は、通常、(A)成分が5～80重量部、好ましくは10～50重量部、(B)成分が20～95重量部、好ましくは50～90重量部〔ただし、(A)+(B)=100重量部〕であり、(A)成分が5重量部未満では(A)成分による(B)成分の改良効果が小さく、一方80重量部を超えると(B)成分の持つ特徴が発現しなくなる。

本発明における(A)成分と(B)成分との組み合わせは特に制限されるものではないが、例えば下記の組み合わせを挙げることができる。

(A)成分	(B)成分
アクリルゴム ^{*)}	アクリルゴム ^{*)}
(耐寒グレード)	(耐熱グレード)
EPDM	アクリルゴム ^{*)}

なお、(A)成分に耐寒性の優れたエラストマーを用いる場合には、(B)成分に耐寒性の悪いエラストマーを用いても、本発明の組成物は優れた耐寒性を示す。

前記(B)成分の具体例としては、フッ素ゴム、エチルアクリレート含量が70重量％以上のアクリルゴム、エビクロルヒドリン含量が60重量％以上のヒドリンゴム、塩素含量が35～50重量％であるクロロスルホン化ポリエチレンゴム、塩素含量が35～50重量％である塩素化ポリエチレンゴムおよびアクリロニトリル含量が30重量％を超えるアクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)などのエラストマーを挙げることができる。

(B)成分は、前記エラストマーのうち1種のみを使用してもよく、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明において、(B)成分のガラス転移温度(T_g(B))は、(A)成分のガラス転移温度(T_g(A))よりも高く、その差(T_g(B)

ブチルゴム	"
ハロゲン化ブチルゴム	"
クロロプレンゴム	"
ヒドリンゴム ^{*)}	"
(耐寒グレード)	
イソプレンゴム	"
ブタジエンゴム	"
スチレン-ブタジエンゴム	"
NBR ^{*)} (低ニトリルグレード)	"
クロロスルホン化ポリエチレンゴム ^{*)}	"
塩素化ポリエチレンゴム ^{*)}	"
(A)成分	(B)成分
ヒドリンゴム ^{*)}	ヒドリンゴム ^{*)}
(耐寒グレード)	(耐熱グレード)
EPDM	ヒドリンゴム ^{*)}
ブチルゴム	"
ハロゲン化ブチルゴム	"
クロロプレンゴム	"
イソプレンゴム	"
ブタジエンゴム	"

スチレン-ブタジエンゴム	"	ブチルゴム	"
NBR ^{*)} (低ニトリルグレード)	"	ハロゲン化ブチルゴム	"
クロロスルホン化ポリエチレンゴム ^{**)}	"	クロロブレンゴム	"
塩素化ポリエチレンゴム ^{**)}	"	ヒドリソグム ^{**)}	"
(A) 成分	(B) 成分	ブタジエンゴム	"
EPDM	フッ素ゴム	スチレン-ブタジエンゴム	"
ブチルゴム	"	NBR ^{*)} (低ニトリルグレード)	"
ハロゲン化ブチルゴム	"	(A) 成分	(B) 成分
クロロブレンゴム	"	EPDM	NBR ^{*)} (中ニトリル ～高ニトリルグレード)
ヒドリソグム ^{**)}	"	ブチルゴム	"
イソブレンゴム	"	ハロゲン化ブチルゴム	"
ブタジエンゴム	"	クロロブレンゴム	"
スチレン-ブタジエンゴム	"	ヒドリソグム ^{**)}	"
NBR ^{*)} (低ニトリルグレード)	"	クロロスルホン化ポリエチレンゴム ^{**)}	"
クロロスルホン化ポリエチレンゴム ^{**)}	"	塩素化ポリエチレンゴム ^{**)}	"
塩素化ポリエチレンゴム ^{**)}	"		
(A) 成分	(B) 成分	*1) (ブチルアクリレート+メトキシエチルア クリレート+エトキシエチルアクリレート) 含量	
EPDM	塩素化ポリエチレンゴム ^{**)} またはクロロスルホン化 ポリエチレンゴム ^{**)}	40～100重量%	
		*2) エチルアクリレート含量60～100重量%	

*3) エチルアクリレート含量60～100重量%

*4) (エチレンオキサイド+プロピレンオキサ
イド) 含量20～70重量%

*5) アクリロニトリル含量5～30重量%

*6) 塩素含量20～35重量%

*7) 塩素含量20～35重量%

*8) エピクロルヒドリン含量70～100重量%

*9) エピクロルヒドリン含量70～100重量%

*10) 塩素含量35～50重量%

*11) 塩素含量35～50重量%

*12) アクリロニトリル含量35～55重量%

本発明は、(A) 加硫可能なエラストマーと、
(A) より高いガラス転移温度を有するエラスト
マー (B) とを、あらかじめ実質的にエラスト
マー (A) のみが加硫する条件下で混合することに
より、常態物性、加工性に優れ、耐寒性の極めて
良好なエラストマーブレンド組成物が得られる。

前記 (A) 成分と (B) 成分とのブレンド中の
加硫は、(A) 成分のみが実質的に加硫し、(B)
成分が実質的に加硫しないことが原則であるが、

組成物の加工性を損なわない程度なら、(B) 成
分の一部が加硫していても構わず、場合によっ
ては (A) 成分と (B) 成分が界面で共架橋しても
よい。また、(A) 成分と (B) 成分との架橋基
が同一のものであっても、加硫剤、加硫助剤、加
硫促進剤などの加硫に不可欠な添加剤の大部分が
(A) 成分に分配する場合、あるいは (A) 成分
の加硫速度が (B) 成分に比較して非常に速い場
合などは本発明を実施することができる。

これらの加硫において、必要に応じて加硫促進
剤、加硫助剤、促進助剤、加硫遅延剤などを併用
してもよい。また、加硫に際しては、熱、電子線、
紫外線などのエネルギーを加えてもよい。

この加硫を目的として添加される架橋剤として
は、通常、ゴムの加硫剤として使用される硫黄も
しくはその誘導体または有機過酸化物、さらにア
ルキルフェノール樹脂などのいずれでもよく、さ
らには前記 (A) 成分に含有されることのある架
橋基と反応性を有する官能基を少なくとも2個以
上有する多官能性架橋剤を挙げることができる。

架橋剤として使用される有機過酸化物としては、例えば2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(1-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、ジ-1-ブチルパーオキサイド、1-ブチルベンゾエート、1, 1-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリルなどであり、好ましくは2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(1-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼンである。

架橋剤の添加量は、硫黄の場合、本発明の組成物100重量部に対して、0.1~5重量部、好ましくは0.5~3重量部であり、前記有機過酸

化物の場合、その添加量は、組成物100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部であり、架橋剤の使用量が少なすぎるとゴム成分の架橋密度が低く、機械的強度、耐油性、耐クリープ性が不十分となり、一方多すぎるとゴム成分の架橋密度が高くなりすぎ、得られる組成物の伸びが低下する。

ゴム成分の架橋に際して、2官能性のビニルモノマーなどを共架橋剤として使用することできる。

かかる共架橋剤としては、以下の化合物が挙げられる。すなわち、エチレン・ジメタアクリレート、1, 3-ブチレン・ジメタアクリレート、1, 4-ブチレン・ジメタアクリレート、1, 6-ヘキサジオール・ジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-メタクリロイルジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、

ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジビニルベンゼン、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、トリアジンジオール、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ビスマレイミドなどである。

また、前記(A)成分中の架橋基と反応性を有する官能基を少なくとも2個以上有する多官能性架橋剤としては、好ましくはアミノ基、イソシアネート基、マレイミド基、エポキシ基、ヒドロキシル基およびカルボキシル基の群から選ばれる少なくとも1種の官能基を2個以上有する多官能性架橋剤であり、ジアミン類、ポリアミン類、ジイソシアネート類、ポリイソシアネート類、マレイミド類、ジエポキシド類、ジオール類、ポリオール類、ジカルボン酸類などの化合物を挙げることができる。これらの化合物の具体例としては、例えばN, N'-フェニレンジマレイミド、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミンカルバメート、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベ

ンタミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N, N'-ジシナミリデン-1, 6-ヘキサジオアミン、4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、4, 4'-メチレンジアニリン、4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、トリエチレンジアミン、2-エチル-1, 5-ヘキサジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、エチレングリコール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、プロピレングリコール、1, 5-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、N, N'-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、グリセロール、1, 4-ブタンジオール、ブタンジオール、ブチンジオール、キシリレングリコール、アミレングリコール、1, 4-フェニレン-ビス-β-ヒドロキシエチルエーテル、1, 3-フェニレン-ビス-β-ヒドロキシエチルエーテル、ビス-(ヒ

ドロキシメチルシクロヘキサン)、エチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、シクロペンチレン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 4-ナフチレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、ジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、アゾベンゼン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、シクロヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1-クロロベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、フルフリレンジイソシアネートなど

るいはあらかじめ(A)成分と(B)成分とを混合したのち、架橋剤を加えることもできる。

また、これらの任意の段階で必要に応じて後記添加剤を添加することもできる。特に好ましくは、カーボンブラック、シリカ、クレーなどの充填剤をあらかじめ(A)成分中に混合し、これに(B)成分と架橋剤とを混合するとよい。混合は、各種押し出し機、パンパリーミキサー、ニーダー、ロールなどで温度=50~250℃、好ましくは100~200℃、時間=3分~1時間、好ましくは5分~30分の範囲で混練り(動的加硫)することによって行うことができ、好ましい混練り方法としては、パンパリーミキサー、ニーダーなどのインターナショナルミキサーを用いる方法である。この際、混練り温度が50℃未満で加硫してしまうと反応の制御が困難であり、一方250℃を超えるとゴムが劣化する恐れがある。また、混練り時間が3分より短いと反応の制御が困難で、均一な組成物が得られにくく、一方1時間を超えると混練りコストが上昇し好ましくない。

が挙げられる。

さらに、(A)成分中にエポキシ基を導入したエラストマーを使用した場合には、架橋剤としてポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム塩、ジチオカルバミン酸塩類、有機カルボン酸アルカリ金属塩と硫黄化合物を組み合わせたものを使用することもできる。

さらにまた、(A)成分中にハロゲン基を導入したエラストマーを使用した場合には、架橋剤としてポリアミンカーバメイト類、有機カルボン酸アンモニウム塩、有機カルボン酸アルカリ金属塩と硫黄化合物を組み合わせたものを使用することもできる。

本発明において、(A)成分と(B)成分とを混合し、(A)成分のみを実質的に加硫する方法は特に限定されないが、(A)成分と(B)成分に架橋剤を加えて、混練り機中で主として(A)成分のみを動的加硫する方法が好ましい。

この場合には、(A)成分、(B)成分および架橋剤をを同時に混練りすることもできるし、あ

以上のように、本発明における前記加硫は、混合している最中に行わなければならない。

すなわち、混合している最中には、剪断力がエラストマーにかかるので、(A)成分の分散粒子はより小さい状態を保ち、また界面での分子の絡み合いもより多く生じているためである。

この場合、剪断力を加えるのを止めると、(A)成分の分散粒子どうしの集合が起き、粒径が大きくなり分子の絡み合いも減少することになる。

このように、混合と同時に(A)成分を加硫することにより良好な分散状態のまで系を固定することができる。

本発明により製造されるエラストマー組成物は、必要に応じて各種配合剤を常法により配合して用いることができる。これらの配合剤は、必要に応じて本発明のエラストマー組成物を製造する過程において添加されてもよいし、組成物製造後に添加されてもよい。

このような配合剤としては、例えば前記各種の加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤などのほかに、ゴ

ム用の軟化剤および可塑剤、カーボンブラック、ホワイトカーボン、クレー、タルク、炭酸カルシウムなどの充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、加工助剤、滑剤などであり、樹脂に主に用いられる二酸化チタン、雲母、カオリンなどの充填剤および難燃剤なども使用することができる。

さらに、本発明の組成物には、その物性を損なわない範囲において、他の重合体を配合することもできる。この重合体としては、本発明で使用される(A)成分および(B)成分以外のエラストマーのほかに、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-アクリレート樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種の樹脂を必要に応じて用いることも可能である。

これらの添加剤の配合割合は、適宜選択することができる。

本発明のエラストマー組成物は、前記各種の配合剤を配合して前記混練り機などを用いてブレンドされ配合物となされたのち、従来公知の種々の

成形法により、種々の形状に成形される。この成形手段としては、例えば射出成形、押し出し成形、圧縮成形などの方法が挙げられ、得られる成形品の加硫物は、その優れた性質を利用して各種の自動車用部品、工業用品などに利用できる。

(実施例)

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその主旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

なお、実施例中の数値は、特に限定しない限り重量部、重量%を示す。

また、実施例中の加硫ゴムの物性試験は、JIS K6301に準拠して測定した。

実施例1

耐熱グレードアクリルゴム(日本合成ゴム製、AR101、ガラス転移温度 -18°C)を75gと、耐寒グレードアクリルゴム(日本ゼオン製、AR-54、ガラス転移温度 -34°C)を75gとを、250ccインターナルミキサー(東洋精機製、ラボプラストミル)を用いて70℃

で10分間混練りした。その後、加硫剤であるアンモニウムベンゾエート(大内新興化学工業製、バルノックAB)を1g加え、150℃で10分間加熱混練りし、エラストマー1を得た。

このエラストマー1を、下記配合処方により配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。

結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
エラストマー1	100
シースト3 ^{*1}	50
ステアリン酸	1
ノクラックCD ^{*2}	1
パーカドックス#14/40 ^{*3}	1
バルノックPM ^{*4}	1

*1) 東海カーボン製、HAFカーボンブラック

*2) 大内新興化学工業製、老化防止剤

*3) 化薬スーリー製、有機過酸化物

*4) 大内新興化学工業製、加硫助剤

実施例2

アクリルゴム(東亜ペイント製、AR801、ガラス転移温度 -20°C)を100gと、EPDM(日本合成ゴム製、EP-21、ガラス転移温度 -58°C)を50gとを、250ccインターナルミキサー(東洋精機製、ラボプラストミル)を用いて70℃で10分間混練りした。

その後、加硫剤である有機過酸化物(化薬スーリー製、トリゴノックス29/40)を1g加え、120℃で10分間加熱混練りし、エラストマー2を得た。

このエラストマー2を、下記配合処方により配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。

結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
エラストマー2	100
VN ^{*1}	50
TSL8370 ^{*2}	2
ステアリン酸	1

ステアリン酸カリウム	1
ステアリン酸ナトリウム	2.5
硫黄	0.3
ノクラックCD	1
イルガノックス1010 ⁴⁴	1

*1) 日本シリカ工業、湿式シリカ

*2) 東芝シリコン株式会社製、シランカップリング剤

*3) チバガイギー工業、老化防止剤

実施例3

アクリルゴム (日本ゼオン工業、AR-31、ガラス転移温度 -19°C) を50gと、ブチルゴム (日本合成ゴム工業、JSR Butyl 268、ガラス転移温度 -69°C) を100gとを、250ccインターナルミキサー (東洋精機工業、ラボプラストミル) を用いて70℃で10分間混練りした。

その後、架橋剤であるアルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂 (住友化学工業工業、タッキロール250-1) を10g加え、150℃で

0.5g、ノクセラ-DM (大内新興化学工業工業、加硫促進剤) 0.5g、ノクラックHP (大内新興化学工業工業、老化防止剤) 1g、ノクラックB (大内新興化学工業工業、老化防止剤) 1gを、250ccインターナルミキサー (東洋精機工業、ラボプラストミル) を用いて150℃で10分間混練りし、エラストマー4を得た。

このエラストマー4を、下記配合処方により配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。

結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
エラストマー4	120
シート3	20
四三酸化鉛	5
ノクラックNBC ⁴¹	1
NA-22 ⁴²	1.2

*1) 大内新興化学工業工業、老化防止剤

*2) 米国デュポン社製、加硫促進剤

実施例5

10分間加熱混練りし、エラストマー3を得た。

このエラストマー3を、下記配合処方により配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。

結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
エラストマー3	150
HAFシート3	10
ノクラックCD	1
バルノックAB ⁴¹	1

*1) 大内新興化学工業工業、加硫剤 (アンモノウムベンゾエート)

実施例4

ヒドリンゴム (大阪曹達工業、エビクロマーH、ガラス転移温度 -12°C 、エビクロルヒドリン含量=100%) を100g、ブタジエンゴム (日本合成ゴム工業、BR01、ガラス転移温度 -101°C) を50g、シート3 (東海カーボン工業、HAFカーボンブラック) 30g、ステアリン酸1.5g、亜鉛華2.5g、硫黄

NBR (日本合成ゴム工業、N240S、ガラス転移温度 -51°C 、アクリロニトリル含量=26%) を120g、シートS (東海カーボン工業、SRFカーボン) 60g、亜鉛華6g、ステアリン酸1.2g、ノクラックNBC2gを、250ccインターナルミキサー (東洋精機工業、ラボプラストミル) を用いて70℃で10分間混練りして得た配合物90gに、フッ素ゴム (日本合成ゴム工業、アフラス150P、ガラス転移温度 $+2^{\circ}\text{C}$) 90gとを、同様のラボプラストミルで70℃で10分間混練りし、そのうち硫黄0.3g、ノクセラ-C2 (大内新興化学工業工業、加硫促進剤) 1.2g、ノクセラ-TT (大内新興化学工業工業、加硫促進剤) 0.8gを加え、150℃で10分間加熱混練りし、エラストマー5を得た。

このエラストマー5を、下記配合処方により配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。

結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
エラストマー5	120
スターリングMT-PF*	10
タイク*	5
パーカドックス14*	1

*1) キャボット社製、MTカーボン

*2) 日本化成製、加硫助剤

*3) 化薬スーリー製、有機過酸化物

実施例6

NBR (日本合成ゴム製、N220S、ガラス転移温度 -22°C 、アクリロニトリル含量 $=41\%$)を100gと、クロロスルホン化ポリエチレンゴム (昭和ネオプレン製、ハイロン45、塩素含量 $=25\%$ 、ガラス転移温度 -43°C 、)を50gとを、250ccインターナルミキサー (東洋精機製、ラボプラストミル)を用いて 70°C で10分間混練りし、その後酸化マグネシウム4gとベンタエリスリトール3gを加え、 150°C で10分間加熱混練りし、エラストマー6を得た。

AR101	100
シースト3	50
パーカドックス#14/40	1
バルノックPM	1
ノクラックCD	1

比較例2

アクリルゴム (東亜ペイント製、AR801、ガラス転移温度 -20°C)を下記配合処方で配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。

結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
AR801	100
VN,	50
TSL8370	2
ステアリン酸	1
ステアリンカリウム	1
ステアリン酸ナトリウム	2.5
硫黄	0.3
ノクラックCD	1

このエラストマー6を、下記配合処方により配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。

結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
エラストマー6	100
シーストS	50
ステアリン酸	1
ノクセラ-TT	1.5
ノクセラ-CZ	2
硫黄	0.5
ノクラックNBC	2

比較例1

耐熱グレードアクリルゴム (日本合成ゴム製、AR101、ガラス転移温度 -18°C)を下記配合処方で配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。

結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
------	-----

イルガノックス1010	2
-------------	---

比較例3

アクリルゴム (日本ゼオン製、AR-31、ガラス転移温度 -19°C)を下記配合処方で配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。

結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
AR-31	100
シースト3	50
TSL8370	1
ステアリン酸	1
ノクラックCD	1
バルノックAB	2

比較例4

ヒドリンゴム (大阪曹達製、エビクロマーH、ガラス転移温度 -12°C 、エビクロルヒドリン含量 $=100\%$)を下記配合処方で配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。

結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
エビクロマーH	100
シート3	40
四三酸化鉛	5
ノクラックNBC	1
NA-22	1.2
比較例5	

フッ素ゴム(日本合成ゴム製、アフラス150 P、ガラス転移温度 $+2^{\circ}\text{C}$)を下記配合処方で配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。

結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
アフラス150P	100
スターリングMT-FF	20
タイク	5
パーカドックス14	1
比較例6	

NBR(日本合成ゴム製、N220S、ガラ

ストマー7を得た。

このエラストマー7を、下記配合処方により配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。

結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
エラストマー7	100
VN ₂	50
TSL8370	2
ステアリン酸	1
ステアリン酸カリウム	1
ステアリン酸ナトリウム	2.5
硫黄	0.3
トリゴノックス29/40	0.7
ノクラックCD	1
イルガノックス1010	2

比較例8

NBR(日本合成ゴム製、N240S、ガラス転移温度 -51°C 、アクリロニトリル含量 $=26\%$)120g、シートS(東海カーボン製、

ス転移温度 -22°C 、アクリロニトリル含量 $=41\%$)を下記配合処方で配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。

結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
N220S	100
シートS	50
ステアリン酸	1
ノクセラーTT	1.5
ノクセラーCZ	2
硫黄	0.5
ノクラックNBC	2

比較例7

アクリルゴム(東亜ペイント製、AR801、ガラス転移温度 -20°C)を100gと、EPDM(日本合成ゴム製、EP-21、ガラス転移温度 -58°C)を50gとを、250ccインターナルミキサー(東洋精機製、ラボプラストミル)を用いて70℃で10分間混練りし、エラ

製、SRFカーボン)60g、亜鉛華6g、ステアリン酸1.2g、ノクラックNBC2gを、250ccインターナルミキサー(東洋精機製、ラボプラストミル)を用いて70℃で10分間混練り配合して得られたコンパウンド10gと、フッ素ゴム(日本合成ゴム製、アフラス150P、ガラス転移温度 -2°C)を90gとを、前記ラボプラストミルで70℃で20分間混練りし、エラストマー8を得た。このエラストマー8を、下記配合処方により配合し、第1表の条件でプレス加硫して加硫物を得、この加硫物を用いて各種の物性を評価した。結果を第1表に示す。

配合処方	(部)
エラストマー8	120
スターリングMT-FF	10
タイク	5
パーカドックス14	1
硫黄	0.2
ノクセラーCZ	0.8
ノクセラーTT	0.5

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
(A) 成分 (部) アクリルゴム (低圧グレード) EPDM ブチルゴム ブタジエンゴム NBR (高ニトリル) クロロスルホン化ポリエチレン	50	33	67	33	40	33							33	40
(B) 成分 (部) アクリルゴム (低圧グレード) ヒドリンゴム フッ素ゴム NBR (高ニトリル)	50	67	33	67	60	67	100	100	100	100	100	100	67	60
加工条件 一次加硫 (℃×分) 二次加硫 (℃×分)	170×20 175×4	170×20 175×4	170×20 175×4	155×30 150×4	170×20 200×4	160×20 -	170×20 175×4	170×20 175×4	170×20 175×4	155×30 150×4	170×20 200×4	160×20 -	170×20 175×4	170×20 200×4
ロール巻つき時間 ¹⁾ (秒)	10	30	40	30	20	30	10	10	10	10	10	10	200	300
常温物性 T _g (°C) E _g (°C) H _g (JIS-A)	110 220 69	130 320 70	120 250 71	131 280 66	143 280 72	170 320 70	135 230 68	160 350 72	145 350 70	140 320 68	171 300 75	220 450 73	82 220 71	92 190 69
熱老化試験 試験条件 (℃×時間) A _c (T _g) (%) A _c (E _g) (%) ΔH	175×70 +6 -15 +9	175×70 +2 -16 +8	175×70 -3 -16 +3	150×70 +11 -28 +5	235×70 +5 -15 +6	180×70 +12 -20 +2	175×70 +5 -13 +8	175×70 +3 -15 +5	175×70 +5 -17 +7	150×70 +10 -25 +3	230×70 +1 -8 +2	120×70 +14 -24 +3	175×70 +1 -18 +7	230×70 -10 -28 +10
低温物性 T _g (°C)	-28	-42	-38	-41	-40	-35	-11	-12	-10	-28	-38	-20	-14	-23
耐油試験 (特3オイル) 試験条件 (℃×時間) ΔV (%)	150×70 18	150×70 24	150×70 31	150×70 23	175×70 17	120×70 21	150×70 17	150×70 19	150×70 18	150×70 17	175×70 15	120×70 20	150×70 26	175×70 18
ゲーマンねじり試験 T ₁₀ (°C)	-18	-17	-25	-25	-21	-22	-10	-11	-9	-21	+3	-15	-15	-19

*1) ゴム生地が、10インチロールに巻きつくまでの時間

(発明の効果)

本発明により製造されるエラストマー組成物は、単にゴムどうしを混練りしたものよりもロール巻きつけが容易なため、作業性の改善が顕著であり、またこの組成物を加硫したゴム弾性体は、優れた機械的強度を示し、耐寒性に優れた特徴を有しており、一般工業、化学分野への利用が可能である。

本発明のエラストマー組成物よりエラストマー加硫物は、例えばオリング、パワーステアリングホース、耐油パッキン、ガスケット、オイルクーラーホース、オイルシール、カバーリングホース、ベアリングシール、コンベアベルトなどに好適に使用される。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社
代理人 弁理士 白井重隆